Ueber

Zwei neue Nitrotoluidin-Sulfosäuren

und

einige Derivate derselben

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

Walther Schrader

aus Braunschweig

Braunschweig

Druck von Friedrich Vieweg und Sohn

1898

Ueber

Zwei neue Nitrotoluidin-Sulfosäuren

und

einige Derivate derselben

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

Walther Schrader

aus Braunschweig

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Braunschweig

Druck von Friedrich Vieweg und Sohn

1898

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0176

Meinen lieben Eltern

in

Dankbarkeit gewidmet

Vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium des Herrn Professor Nietzki ausgeführt.

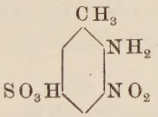
Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. R. Nietzki, für die Ratschläge, die er mir im Laufe der Arbeit bereitwilligst erteilte, herzlich zu danken.

Einleitung.

Es war im Jahre 1885, als Nietzki und Benkiser[1]) aus Sulfanilsäure durch Nitrieren mit Salpetersäure-Schwefelsäuregemisch, dem eine Acetylierung vorhergegangen war, zu der o-Nitrosulfanilsäure gelangten.

Sie zeigten hierdurch, dafs aus einer acetylierten Amidobenzolsulfosäure, bei der die Parastellung zur Amidogruppe besetzt ist, ein Mononitroderivat entsteht, in welchem die Nitrogruppe in Orthostellung zur Amidogruppe getreten ist.

Fünf Jahre später unterwarfen Nietzki und Pollini[2]) die von Neville und Winther dargestellte o-Toluidin-m-sulfosäure (1, 2, 5) derselben Reaktion und gelangten auf diese Weise zur ersten Nitrosulfosäure des o-Toluidins, von der Formel:



Das Natriumsalz der o-Toluidin-m-sulfosäure wurde mit Essigsäureanhydrid acetyliert und dann mit Salpetersäure und Schwefelsäure nitriert. Zum Teil wurde die Acetylgruppe schon während der Nitrierung abgespalten, vollständig sodann durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure entfernt.

Zunächst wurden Baryum- und Kaliumsalze der Nitrotoluidinsulfosäure dargestellt und aus dem Kalisalz durch Säurezusatz die freie Sulfosäure.

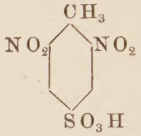
Dieselbe Nitrotoluidinsulfosäure erhielten schon Nietzki und Benkiser in der oben erwähnten Arbeit durch Sulfonieren von o-Acettoluid und nachheriges Nitrieren.

---

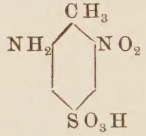
[1]) Berichte XVIII, 29. — [2]) Ibid. XXIII, 138.

Auch hier war die Nitrogruppe in die Orthostellung zur Amidogruppe getreten.

Eine andere Nitrosulfosäure des o-Toluidins stellten Markwald und Berndt[1]) im Jahre 1893 dar. Zunächst bereiteten sie die Dinitrotoluolsulfosäure:



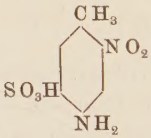
durch Behandeln von Toluol mit rauchender Schwefelsäure und Kochen mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,52. Diese Dinitrosulfosäure unterwarfen sie der partiellen Reduktion mit Schwefelammonium und kamen auf diese Weise zu der 2-Nitro-6-toluidin-4-sulfosäure (CH_3 in 1):



Eine Nitrosulfosäure des p-Toluidins war schon längere Zeit bekannt.

Foth[2]) erhielt dieselbe aus dem nach Angaben von Hübner, Collin und Nölting dargestellten o-Nitro-p-toluidin durch Sulfonieren mit englischer Schwefelsäure, rauchender Schwefelsäure oder Schwefelsäurechlorhydrin.

Alle drei Sulfonierungsmethoden führen nach Angaben Foths zu der gleichen Nitrotoluidinsulfosäure, der er die Constitution:



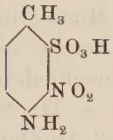
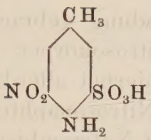
zuschreibt.

Zwei andere Nitrosulfosäuren des p-Toluidins wurden von Nietzki und Pollini[3]) gefunden, als sie die p-Toluidin-o- und -m-Sulfosäuren in der oben angeführten Weise, analog der o-Toluidinsulfosäure, acetylierten und nitrierten.

Auch hier wurde die Nitrogruppe in beiden Fällen in die Orthostellung zur Amidogruppe dirigiert und so eine benachbarte und eine unsymmetrische Nitrosulfosäure des Paratoluidins erhalten:

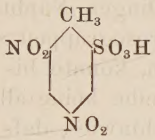
---

[1]) Annalen **274**, 350. — [2]) Ibid. **230**, 298. — [3]) Berichte XXIII, 138.

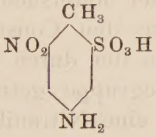
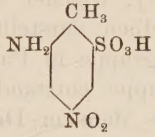
In vorliegender Arbeit soll nun die Darstellung zweier neuer Nitrotoluidinsulfosäuren beschrieben werden, welche wir auf verschiedene Art und Weise erhielten.

Herr Prof. Nietzki hat eine neue Nitrotoluidinsulfosäure dargestellt, indem er p-Nitrotoluol in bekannter Weise mit rauchender Schwefelsäure (20 bis 25 Proc. SO_3) sulfonierte und die so erhaltene p-Nitrotoluolsulfosäure mit Salpetersäure-Schwefelsäuregemisch nitrierte. Die so erhaltene Dinitrosulfosäure:



unterwarf er der partiellen Reduktion mit Schwefelammonium und erhielt auf diese Weise eine Nitrotoluidinsulfosäure.

Es war jedoch fraglich, welche der beiden Nitrogruppen reduziert war, ob also eine Nitrosulfosäure des Para- oder des Orthotoluidins vorlag:

Aufgabe eines Teiles dieser Arbeit war es, die Constitution festzulegen und einige neue Derivate der Sulfosäure darzustellen.

Nachdem in der Mitte dieses Jahrhunderts Piria zuerst darauf hingewiesen hatte, dafs Sulfite auf Nitrokörper zugleich reduzierend und sulfonierend wirken [1]), hat die Technik, wie aus einer Reihe von Patentschriften hervorgeht, aus dieser Entdeckung sehr bald Nutzen gezogen.

Piria wandte damals Ammoniumsulfit an, um aus α-Nitronaphtalin Naphtylaminsulfosäuren darzustellen. Auf diese Weise erhält man die Naphtylaminsulfosäure 1,4 (Naphtionsäure) sehr bequem neben etwas Naphtamsäure ($C_{10}H_7 . NH . SO_3H$).

In der Technik sind später zur Ausführung dieser reduzierend-sulfonierenden Reaktionen Bisulfite der Alkalien und alkalischen

[1]) Annalen 78, 31.

Erden in Anwendung gebracht, um auf Mono- und Dinitroverbindungen, auf Nitrosokörper und andere mehr einzuwirken. Die Reaktion kann hierbei allerdings ganz verschieden verlaufen.

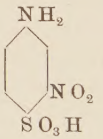
Aus 1, 2-Nitrosonaphtol erhielten z. B. Schmidt, später Böninger[1]) mit Natriumbisulfitlösung 1, 2-Amidonaphtolsulfosäure. Hier tritt also auch, ebenso wie bei den Nitronaphtalinen, neben der Reduktion noch eine Sulfonierung ein. Häufig wirkt aber das Alkalisulfit auch nur reduzierend. So bildet sich aus Dinitroanthrachinon Nitramidoanthrachinon. Ferner kann die Einwirkung von Alkalisulfit auch noch derartig sein, dafs, wie bei der Reaktion mit dem asymmetrischen Dinitrochlorbenzol (1, 2, 4), Chlor gegen die Sulfogruppe ausgetauscht wird. Eine Reduktion der Nitrogruppe findet hierbei nicht statt.

Während vor allen Dingen Naphtalinderivate mit einer oder mehreren Nitro- resp. Nitrosogruppen sich Alkalisulfiten gegenüber sehr reaktionsfähig zeigten, konnte bis vor kurzem diese Reaktion bei Derivaten der Benzolreihe keine allgemeine Anwendung finden, bis Prof. Nietzki darauf hinwies, dafs Alkalisulfit auf Metadinitrokörper der Benzolreihe partiell reduzierend und sulfonierend wirkt.

Es zeigte sich, dafs die neutralen Alkalisulfite zur Ausführung dieser Reaktion am geeignetsten waren.

So entstand aus m-Dinitrobenzol und neutralem Alkalisulfit Nitranilsulfosäure.

Helbach[2]), welcher dieselbe näher untersuchte und einige Derivate derselben darstellte, erbrachte den Constitutionsbeweis, dafs die Sulfogruppe in Parastellung zu der durch Reduktion der einen Nitrogruppe entstandenen Amidogruppe getreten war und dafs somit aus dem m-Dinitrobenzol eine Nitranilsulfosäure der Constitutionsformel:



sich gebildet hatte.

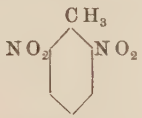
Auf Veranlassung des Herrn Prof. Nietzki wurde nun von mir in dem ersten Teile der vorliegenden Arbeit untersucht, wie sich Natriumsulfit gegenüber Dinitrotoluol verhält, und habe ich mich mit den dabei entstehenden Produkten näher beschäftigt.

Versuche des Herrn Prof. Nietzki hatten gezeigt, dafs Dinitrotoluol (1, 2, 4) fast gar nicht von Alkalisulfiten angegriffen wurde.

---

[1]) Berichte XXVII, 23, 3050. — [2]) Inaug.-Diss. Basel 1896.

Ausgangsmaterial dieser Arbeit war das benachbarte Dinitrotoluol ($CH_3 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 6$):



welches bei 61° bis 62° C. schmilzt und sich ganz ähnlich dem m-Dinitrobenzol Alkalisulfiten gegenüber verhält!

Wir erhielten dieses benachbarte Dinitrotoluol aus der Griesheimer Fabrik, wo es als Nebenprodukt des gewöhnlichen (1, 2, 4) erhalten wird.

Experimenteller Teil.

I.

Die zur Reduktion des Dinitrotoluol (1, 2, 6) notwendige Natriumsulfitlösung wurde durch Neutralisieren der käuflichen Bisulfitlauge mit Natronlauge gewonnen.

Mit Wasser wurde dann so weit verdünnt, bis eine ungefähr 25 proc. Sulfitlösung vorlag.

Die Erfahrung hat gezeigt, dafs es zur Erzielung eines möglichst reinen Endproduktes ratsam ist, mit einem gröfseren Überschufs von Natriumsulfit zu arbeiten.

Nitrotoluidinsulfosäure.

Die aus 430 g 60 proc. Bisulfitlösung dargestellte neutrale Natriumsulfitlauge wurde in einem Gefäfse zum Sieden erhitzt und unter kräftiger Bewegung mittelst Wittschen Rührers 50 g Dinitrotoluol (1, 2, 6) in kleinen Portionen eingetragen.

Die Reaktion geht hier nicht so leicht wie bei dem m-Dinitrobenzol vor sich, denn während bei letzterem die entwickelte Reaktionswärme ein weiteres Erhitzen gewöhnlich überflüssig machte, war dieses hier bei dem Dinitrotoluol durchaus notwendig.

Eine Temperatur von 95° C. erwies sich als die beste. Bei niedrigerer Temperatur findet fast gar keine Reaktion statt, bei höherer Temperatur färbt sich die ganze Flüssigkeit sehr dunkel und das Endprodukt ist bei schlechter Ausbeute stark verunreinigt.

Nach ca. $^3/_4$stündigem Rühren bei 95° C. ist der gröfste Teil des Dinitrotoluols verschwunden; eine kleine Portion desselben bleibt allerdings gewöhnlich unverändert, man behält dieselbe dann beim Abfiltrieren der gelbbraunen Lösung zurück.

Um aus der nun vorliegenden Natriumsalzlösung die freie Verbindung darzustellen, gielst man die Flüssigkeit in 350 cm^3

kochende Salzsäure (30proc.). Nachdem man nochmals aufgekocht hat, läfst man erkalten und gewinnt so grauweifse Nadeln.

Die Analyse des mehrfach gereinigten Produktes zeigte, dafs eine Nitrotoluidinsulfosäure vorlag.

Die Ausbeute ist eine gute zu nennen, da man doch immerhin nach Abzug des unverändert gebliebenen Dinitrotoluols ca. 85 Proc. der Theorie erhält. Zur weiteren Reinigung kann man zunächst einfach die mit Wasser angeschlämmte Sulfosäure durch Zusatz von Sodalösung in das lösliche Natriumsalz verwandeln und daraus nach Zusatz von etwas Bisulfitlauge durch reine Salzsäure die Nitrotoluidinsulfosäure wiederum ausfällen.

Will man analysenreines Material haben, so krystallisiert man nach Kochen mit Tierkohle aus viel heifsem Wasser um. So erhält man die Sulfosäure in feinen gelben Nädelchen, die bei 120° C. getrocknet werden.

Diese Nitrotoluidinsulfosäure ist in reinem kalten Wasser ziemlich schwer, in Alkohol fast unlöslich. Alkalien lösen sie unter Bildung sulfosaurer Alkalisalze sehr leicht.

Auf dem Platinbleche verkohlt sie beim Erhitzen unter Aufblähen, ohne vorher zu schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

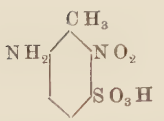
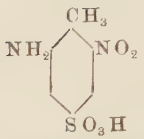
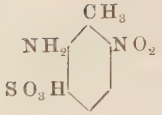
Es lieferten:

I. 0,1813 g Substanz, 19,7 cm^3 Stickstoff bei 17° C. und 745 mm Druck,
II. 0,2510 „ „ 0,0900 g Wasser und 0,3332 g Kohlensäure,
III. 0,1652 „ „ 0,1665 „ Baryumsulfat.

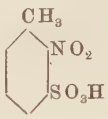
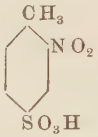
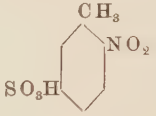
	Berechnet für:	Gefunden:		
	$C_6H_2\begin{cases}CH_3\\NO_2\\SO_3H\\NH_2\end{cases}$ = 232	I.	II.	III.
Proc.	C = 36,21	—	36,20	—
„	H = 3,45	—	3,98	—
„	N = 12,07	12,57	—	—
„	S = 13,79	—	—	13,84
„	O = 34,48	—	—	—

Um nun nachzuweisen, in welcher Stellung die neueingetretene Sulfogruppe sich befindet, mufste man durch Abbau zu irgend einem bekannten Körper zu gelangen suchen.

Für die Stellung der Sulfogruppe sind drei theoretische Möglichkeiten vorhanden, nämlich die Stellungen 3, 4 und 5 des Benzolkernes, wenn 1, 2 und 6 durch Nitro-, Amido- und Methylgruppe besetzt sind.

Diazotiert man die vorliegende Nitrotoluidinsulfosäure und ersetzt dann mit Hilfe der Griesschen Reaktion mittels Alkohol die frühere Amidogruppe durch Wasserstoff, so muss man zu einer der drei Nitrotoluolsulfosäuren:

gelangen, welche alle drei früher dargestellt und beschrieben sind.

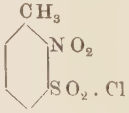
Diese drei Sulfosäuren unterscheiden sich vor allen Dingen durch die verschiedenen Schmelzpunkte der aus ihnen dargestellten Sulfochloride und Sulfamide.

Die o-Nitrotoluol-m-sulfosäure (1, 2, 3) wurde von Pechmann dargestellt[1]), indem er zunächst aus Paratoluidin und rauchender Schwefelsäure die p-Toluidin-m-sulfosäure darstellte. Durch Eintragen in gekühlte rauchende Salpetersäure erzielte Pechmann zu gleicher Zeit eine Nitrierung und Diazotierung der Sulfosäure. Die so entstandene o-Nitro-p-diazotoluol-m-Sulfosäure gab, mit Alkohol unter Druck der Griesschen Reaktion unterworfen, die Nitrotoluolsulfosäure ($CH_3 : NO_2 : SO_3H = 1 : 2 : 3$).

Pechmann beschreibt diese Sulfosäure nur kurz und hat ein Baryum- und ein Ammoniumsalz derselben dargestellt; durch Reduktion dieses letzteren mittels Schwefelwasserstoff ist er dann noch zu der o-Toluidin-m-sulfosäure gelangt.

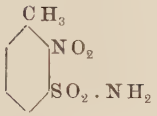
Foth, welcher später die Nitrotoluolsulfosäure ($CH_3 : NO_2 : SO_3H = 1 : 2 : 5$) darstellte, wiederholte die Pechmannschen Versuche, um nachzuweisen, dafs die von ihm gefundene Sulfosäure mit der von Pechmann nicht identisch sei. Bei der Gelegenheit stellte er auch aus der Sulfosäure (1, 2, 3) mit Phosphorpentachlorid ein Sulfochlorid, und aus diesem mit Ammoniak ein Sulfamid dar[2]).

Als Schmelzpunkte derselben giebt er an:



58,5° C.

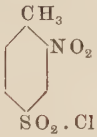
[1]) Annalen **173**, 215. — [2]) Ibid. **230**, 308.



163,5° C.

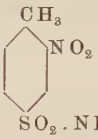
Die o-Nitrotoluol-p-sulfosäure (1, 2, 4) wurde von Beilstein und Kuhlberg dargestellt[1]). Sie gingen vom o-Nitro-p-toluidin aus und entfernten zunächst die Amidogruppe. Aus dem so erhaltenen o-Nitrotoluol kamen sie durch Digerieren mit rauchender Schwefelsäure zur o-Nitrotoluol-p-sulfosäure.

Gruber und Otto haben dann ein Sulfochlorid und ein Sulfamid dargestellt[2]). Nach ihren Angaben ist das Sulfochlorid:



flüssig

Das Sulfamid hat einen Schmelzpunkt von:

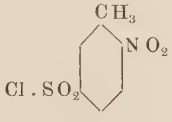


128° C.

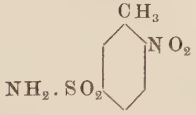
Die letzte der drei Möglichkeiten ist die schon oben erwähnte, von Foth dargestellte Nitrotoluolsulfosäure (1, 2, 5)[3]), zu welcher er auf folgendem Wege gelangte:

Aus Paratoluidin erhielt Foth durch Nitrieren mit Schwefelsäure-Salpetersäuregemisch o-Nitrotoluidin, aus diesem durch englische oder rauchende Schwefelsäure oder Schwefelsäurechlorhydrin die Nitrotoluidinsulfosäure ($CH_3 : NO_2 : NH_2 : SO_3H = 1 : 2 : 4 : 5$). Nach Entfernen der Amidogruppe auf die bekannte Art und Weise resultierte die Nitrotoluolsulfosäure (1, 2, 5).

Foth stellte daraus das Sulfochlorid und das Sulfamid dar und giebt die Schmelzpunkte an:



50° C.



133,5° C.

[1]) Annalen **155**, 27. — [2]) Ibid. **145**, 23. — [3]) Ibid. **230**, 305.

Um zu einer dieser drei bekannten Nitrotoluolsulfosäuren zu gelangen, mufste die Amidogruppe aus der durch Behandlung des Dinitrotoluols (1, 2, 6) mit Natriumsulfit erhaltenen Nitrotoluidinsulfosäure entfernt werden.

Zu diesem Zwecke werden 20 g Nitrotoluidinsulfosäure mit Wasser fein zerrieben, etwas erwärmt und mit der gerade notwendigen Menge Sodalösung versetzt. Die mit 90 cm³ Normalnatriumnitritlösung versetzte klare Flüssigkeit trägt man dann in kleinen Portionen in 50 cm³ reine concentrierte Salzsäure ein, welche durch Eiswasser verdünnt ist. Zum Schlusse läfst man noch 15 Minuten stehen und saugt, nachdem man sich von dem Vorhandensein von freier salpetriger Säure überzeugt hat, den Diazokörper ab, wäscht erst mit Eiswasser, dann schliefslich mit Alkohol nach. — Diese Diazoverbindung giebt, mit β-Naphtol gekuppelt, einen orangeroten Azofarbstoff.

Der hellgraue Diazokörper wird mit ca. 150 cm³ Alkohol angeschlämmt und am Rückflufskühler gekocht. Setzt man nun noch etwas Kupferoxydul hinzu, so tritt sehr bald unter Stickstoffentwickelung Lösung ein, während ein intensiver Aldehydgeruch auftritt.

Die braune, alkoholische Lösung wird mit etwas Natronlauge versetzt bis zur schwach alkalischen Reaktion und der Alkohol auf dem Wasserbade fast ganz verjagt. Man nimmt sodann mit Wasser auf, giebt nochmals einige Tropfen Natronlauge hinzu, um auch noch die letzten Spuren Kupfer zu entfernen, filtriert ab und dampft zur staubigen Trockne ein.

Das vorliegende Natriumsalz, welches sich durch sehr grofses Löslichkeitsvermögen in Wasser und Alkohol auszeichnet, wurde aus Eisessig umkrystallisiert, und um sicher zu sein, dafs die Amidogruppe wirklich entfernt war, eine Stickstoffbestimmung dieses Natriumsalzes gemacht.

0,3274 g Substanz gaben 17,4 cm³ Stickstoff bei 28° C. und 741,5 mm Quecksilber.

	Berechnet für:	Gefunden:
C_6H_3 { CH_3, NO_2, $SO_3.Na$ }	= 239	
Proc. N =	5,86	5,90

Wir haben es also mit einer Nitrotoluolsulfosäure, resp. deren Natriumsalz zu thun, welch letzteres gleich als Ausgangsmaterial zur Darstellung des betreffenden Sulfochlorids diente.

Die Sulfochloride entstehen bekanntlich aus den Alkalisalzen der Sulfosäuren durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid nach der allgemeinen Gleichung:

$$X.SO_3K + PCl_5 = XSO_2.Cl + POCl_3 + KCl.$$

Die gewöhnlichen Vorschriften lauten, man solle das fein gepulverte sulfosaure Alkali mit Phosphorpentachlorid gut verreiben und auf 110° erhitzen. Versuche nach dieser Vorschrift angestellt verliefen bei vorliegender Sulfosäure entweder ganz resultatlos oder gaben das Sulfochlorid jedenfalls in sehr geringer Ausbeute.

Es wurde daher ein Gemisch von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid zum Chlorieren verwendet, und zwar mit gutem Erfolge! —

10 g des vollständig trockenen fein gepulverten Natriumsalzes wurden in kleinen Portionen in 10 g Phosphorpentachlorid und 20 g Phosphoroxychlorid eingetragen.

Ein fast einstündiges Erhitzen am Steigrohre beendigt die Reaktion und wird dann die Flüssigkeit nach dem Erkalten in nicht zu kaltes Wasser gegossen, wobei sich dieses erwärmt und schliefslich ins Sieden kommt. Nimmt man zu kaltes Wasser und ist man beim Eintragen nicht vorsichtig, so setzt sich das Reaktionsgemisch zunächst als schweres Öl zu Boden und reagiert dann später mit dem Wasser so plötzlich, dafs bedeutende Verluste unvermeidlich sind.

Aus dem Wasser scheidet sich das unlösliche Sulfochlorid aus.

Aus Äther umkrystallisiert zeigt es einen konstanten Schmelzpunkt:

$$C_6H_3 \begin{cases} NO_2 \\ CH_3 \\ SO_2 . Cl \end{cases} \qquad 69^0\,C.$$

Da, wie aus den früheren Angaben ersichtlich ist, die Schmelzpunkte zweier Sulfochloride der theoretisch möglichen Nitrotoluolsulfosäuren nur wenig auseinanderliegen, so konnte dieser Schmelzpunkt des Sulfochlorids zur Charakterisierung der zu untersuchenden Sulfosäure nur wenig beitragen. Die Schmelzpunkte der Sulfamide liegen dahingegen viel weiter auseinander, und wurde daher ein solches aus dem vorliegenden Sulfochlorid dargestellt.

Als zweckmäfsig erwies sich folgendes Verfahren: Das Sulfochlorid wird in wenig Alkohol gelöst und unter Kühlung Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet. Es scheiden sich weifse Krystalle des Amides aus; man versetzt darauf mit dem gleichen Volumen Wasser, worauf das Sulfamid vollständig und krystallin ausfällt.

Das gesammelte Sulfamid wird aus 45proc. Alkohol umkrystallisiert.

Beim Erkalten krystallisieren prachtvolle Blättchen aus, welche bei 110° C. getrocknet werden.

Die Analyse bestätigt, dafs wir es hier mit einem Nitrotoluolsulfamid zu thun haben.

I. 0,2332 g Substanz gaben 0,0892 g Wasser und 0,3338 g Kohlensäure
II. 0,2274 „ „ lieferten bei 13° C. und 748 mm Druck 26,4 cm³ Stickstoff
III. 0,3210 „ „ gaben 0,3436 g Baryumsulfat.

	Berechnet für:	Gefunden:		
$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NO_2\\SO_2.NH_2\end{cases}$	= 216	I.	II.	III.
Proc. C	= 38,89	39,04	—	—
„ H	= 3,70	4,25	—	—
„ N	= 12,96	—	13,68	—
„ S	= 14,82	—	—	14,70
„ O	= 29,63	—	—	—

Das vorliegende Nitrotoluolsulfamid ist in Alkohol bedeutend löslicher als in Wasser, es zeigt einen Schmelzpunkt von:

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NO_2\\SO_2.NH_2\end{cases}\qquad 186^0\,C.$$

Da der Schmelzpunkt auch nach wiederholtem Umkrystallisieren konstant blieb, so mufs man diese Zahl als richtig annehmen. Dieser hohe Schmelzpunkt war im höchsten Grade überraschend.

Wenn die Nitrotoluolsulfosäuren von Pechmann, Foth und Beilstein-Kuhlberg wirklich die bisher allgemein angenommene Konstitution haben, so ist ein solches Resultat, wie das vorliegende, ein um 25° höherer Schmelzpunkt als der höchste der drei Möglichkeiten, fast unbegreiflich!

Da die Schmelzpunkte der Sulfochloride und Sulfamide der Pechmannschen und der vorliegenden Nitrotoluolsulfosäure noch am nächsten bei einander liegen, so konnte wohl angenommen werden, dafs diesen beiden Sulfosäuren doch womöglich die gleiche Konstitution zukommt und dafs die Differenz etwa auf einen Beobachtungsfehler zurückzuführen sei.

Um die Identität besser nachweisen zu können, mufste nach Angaben Pechmanns [1]) dessen Arbeit, soweit sie für uns in Betracht kommt, wiederholt werden.

Pechmann behandelte Paratoluidin mit der doppelten Menge rauchender Schwefelsäure bei 180° C., bis mit beginnender Verkohlung ein Geruch nach SO_2 auftritt. So erhielt er ein Gemisch von Ortho-, Meta- und einer Disulfosäure; aufserdem sind noch Mengen nicht sulfonierten Toluidins vorhanden. Aus der schwarzen

[1]) Annalen 173, 215.

Lösung fällte er das gemischte Produkt durch das doppelte Volumen Wasser aus; nach Übersättigen mit Barythydrat wurde das unveränderte Paratoluidin mit Wasserdampf übergetrieben, mit Schwefelsäure wieder angesäuert und die vom Baryumsulfat abfiltrierte Lösung eingeengt. Die Ortho- und Metatoluidinsulfosäure krystallisierten bald aus, die Disulfosäure wurde schliefslich aus den Mutterlaugen gewonnen.

Nach Angaben Pechmanns unterscheiden sich Ortho- und Metasulfosäure des Paratoluidins wesentlich durch ihre verschiedene Löslichkeit, und zwar ist die Metaverbindung bedeutend löslicher in Wasser und vor allen Dingen in Alkohol, als die Orthosulfosäure. Pechmann schreibt, man könne die leichte, in feinen Nadeln krystallisierende Metasulfosäure gröfstenteils von der rhomboëdrisch krystallisierenden Orthoverbindung direkt abschlämmen.

Ganz abgesehen davon, dafs die ganze Darstellungs- und Trennungsmethode, welche Pechmann im Jahre 1874 veröffentlichte, wenig verlockend erscheint, wenn man ein wirklich einheitliches, reines Produkt haben will, so mufsten doch vor allen Dingen die Versuche, auf diese Art und Weise die Paratoluidinmetasulfosäure darzustellen, vollständig scheitern, da in der Arbeit Pechmanns eine der wichtigsten Zahlen, der Anhydridgehalt der sog. „rauchenden Schwefelsäure“ vollständig fehlt.

Es mufste also in dem ersten Teile der Wiederholungsarbeit von der Methode Pechmanns abgegangen und p-Toluidin-m-sulfosäure auf andere Art dargestellt werden. Neville und Winther erhielten dieselbe[1]) durch Behandeln von Paratoluidin mit englischer Schwefelsäure in molekularen Mengen. Sie erhitzten auf 210° bis 230°, bis die anfangs flüssig gewordene Masse nach Wasserabgabe wieder fest geworden war. So erhielten sie eine einheitliche Verbindung, die Paratoluidinmetasulfosäure, für deren Konstitution sie in ihrer Arbeit den Beweis liefern.

Auf diese Weise wurde nun auch die Metasulfosäure dargestellt und, um dieselbe ganz rein zu erhalten, die von Pechmann angegebene Reinigungsmethode angewandt.

Die so erhaltene p-Toluidin-m-sulfosäure besteht aus schwach gelb gefärbten Nadeln, die in Wasser und Alkohol ziemlich löslich sind.

Im folgenden wurden nun die Angaben Pechmanns genau befolgt.

Die fein gepulverte p-Toluidin-m-sulfosäure wurde in rauchende Salpetersäure eingetragen, so lange sich noch etwas löste. Es

[1]) Berichte XIII, 1947.

wurde Salpetersäure vom spec. Gew. 1,48 verwendet, und zwar die dreifache Menge vom Gewicht der angewandten Toluidinsulfosäure.

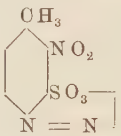
Obgleich Pechmann auch über die Stärke seiner Salpetersäure nichts schreibt, so ist doch wohl anzunehmen, dafs er solche vom spec. Gew. 1,48 meint.

Es wurde beim Eintragen der Sulfosäure gut gekühlt, wie es Pechmann vorschreibt, und darauf geachtet, dafs die Temperatur 15° C. nicht überstieg.

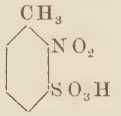
Pechmann giebt an, man solle alsdann die Salpetersäure entweder bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten lassen oder den gebildeten Nitrodiazokörper mit dem vierfachen Volumen Wasser ausfällen. In ersterem Falle bekäme man leicht zerbrechliche dunkelviolette Nadeln, in letzterem Falle einen krystallinen Niederschlag von farblosen glänzenden Krystallen.

Um letztere zu erhalten, wurde die Salpetersäure in Eiswasser gegossen und tüchtig gerührt, damit keine Verschmierung eintrat. Es schied sich ein gelber Niederschlag aus, der abgesaugt und gut abgepresst mit Alkohol unter Druck erhitzt wurde.

Auf diese Weise sollte die Nitrodiazotoluolsulfosäure:



in die Nitrosulfosäure:



übergehen.

Der gelbe Körper wurde mit Alkohol in ein Rohr eingeschlossen und erhitzt.

Es trat schon in der Kälte Lösung ein, doch konnte beim Öffnen des Rohres nie ein Entweichen von Stickstoff beobachtet werden. Wurde die alkoholische Lösung eingedampft oder mit Wasser versetzt, so bildeten sich einfach Schmieren. Erhitzte man nach dem Eindampfen zur Trockne eine Probe auf dem Platinblech, so trat eine explosionsartige Verbrennung ein, was zunächst zu der Annahme führte, der Diazokörper sei so stabil, dafs er der Einwirkung des Alkohols widerstanden habe. Nachdem noch verschiedene modifizierte Versuche gemacht waren, den Körper zu zersetzen, welche stets ohne das gewünschte Resultat verliefen, wurde die Vermutung, es läge gar kein Diazokörper vor, immer mehr zur Gewifsheit.

Der Körper wurde näher untersucht und es zeigte sich die gänzliche Abwesenheit einer Sulfogruppe.

Das Produkt liefs sich nur aus Äther umkrystallisieren und wurde dann bei 80° C. getrocknet, da es schon bei 98° C. schmolz und im Wassertrockenschranke explosionsartig verkohlte.

Die Analyse zeigte, dafs nicht eine Nitrodiazotoluolsulfosäure, sondern ein schwefelfreies Trinitrotoluidin vorlag. Es war sehr schwierig, reines Produkt zu erhalten, doch liefsen die Zahlen keinen Zweifel über die Zusammensetzung. Es gaben:

0,2116 g Substanz 0,0554 g Wasser und 0,2722 g Kohlensäure
0,1954 „ „ 41,4 cm³ Stickstoff bei 15° C. und 731 mm Druck.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_6H \begin{cases} CH_3 \\ (NO_2)_3 \\ NH_2 \end{cases}$ = 242		I.	II.
Proc. C =	34,71	35,07	—
„ H =	2,48	2,91	—
„ N =	23,14	—	24,27

Um ganz sicher zu gehen, dafs die kleinen Differenzen zwischen den berechneten und gefundenen Zahlen nur auf nebensächliche Verunreinigungen zurückzuführen sind, wurde aus dem Trinitrotoluidin durch Reduktion ein Tetramidotoluol dargestellt.

In ein Reduktionsgemisch von 18 g Zinnchlorür, 20 cm³ conc. Salzsäure und etwas Zinn wurden 2 g Trinitrotoluidin langsam eingetragen. Unter sehr starkem Erwärmen trat Reduktion ein. Nach dem Erkalten schieden sich weifse Krystalle ab, doch wurde zwecks vollständigen Ausfällens noch Salzsäure eingeleitet. Es fiel ein rein weifser Krystallbrei aus, der abgesaugt und gut abgepresst wurde.

Um zu verhindern, dafs chemisch gebundene Salzsäure abgespalten werde, trockneten wir 14 Tage bis drei Wochen im Vakuumexsiccator über Ätzkalk und Ätzkali. Als Gewichtskonstanz eingetreten war, bestätigte sich durch die Analyse, dafs das viersäurige Salz des Tetramidotoluols vorlag.

0,1046 g Substanz lieferten bei 732 mm Druck und 13° C.: 17,4 cm³ Stickstoff
0,0840 „ „ ergaben: 0,1584 g Chlorsilber.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_6H \begin{cases} CH_3 \\ (NH_2)_4 \end{cases} + 4HCl$ = 298		I.	II.
Proc. N =	18,79	19,21	—
„ Cl =	47,65	—	46,65

Durch die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf die p-Toluidin-m-Sulfosäure ist also jedenfalls ein Ersetzen der Sulfogruppe durch NO_2 erfolgt.

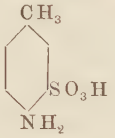
Da bei allen Versuchen, die p-Toluidin-m-sulfosäure mit rauchender Salpetersäure zu behandeln, dasselbe Endprodukt entsteht, so bleibt keine andere Annahme, als dafs Pechmann eine andere Toluidinsulfosäure der Einwirkung rauchender Salpetersäure unterworfen hat. Es scheinen also demnach die Toluidinsulfosäuren von Pechmann und Neville-Winther sich doch nicht zu decken.

Auch Neville und Winther scheinen diese Ansicht zu teilen, denn sie weisen in ihrer Arbeit[1]), bezugnehmend auf die von Pechmann dargestellte Sulfosäure, darauf hin, dafs z. B. die Angaben über die Schmelzpunkte der Toluolsulfosäureamide und Parabromtoluolsulfosäureamide, welche aus der Toluidinsulfosäure dargestellt sind, bei Pechmann nicht unbedeutend von den von ihnen gefundenen Zahlen abwichen, und fahren wörtlich fort:

„Die Beschreibung der Pechmann'schen Paratoluidinsulfo-
„säure stimmt auch in anderen Punkten mit der unserigen
„nicht überein!"

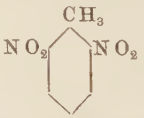
Da wegen der schon oben angeführten Gründe die Darstellung der Pechmann'schen p-Toluidin-m-sulfosäure mittels rauchender Schwefelsäure nicht möglich war und diejenige von Neville und Winther mit rauchender Salpetersäure die betreffende Nitrodiazotoluolsulfosäure nicht giebt, so mufste davon abgesehen werden, zu der von Pechmann beschriebenen Nitrotoluolsulfosäure, resp. deren Chlorid und Amid zu gelangen.

Ein einfaches Nitrieren der Toluidinsulfosäure (1, 3, 4):



wäre aber auch zwecklos, da es durchaus nicht sicher ist, dafs die Nitrogruppe in Stellung 2 treten würde, es wäre sogar sehr wahrscheinlich, dafs sie in Orthostellung zur Amido- und in Metastellung zur Sulfogruppe, also in Stellung 5 sich begeben würde.

Aus der Darstellungsweise der hier zu untersuchenden Nitrotoluidinsulfosäure aus dem Dinitrotoluol:



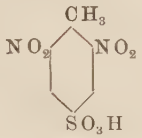
geht als ganz sicher hervor, dafs die Sulfogruppe nur in den Stellungen 3, 4, oder 5 stehen kann.

[1]) Berichte XIII, 1947.

Da aber die erhaltene Nitrotoluolsulfosäure mit keiner der drei von Pechmann, Foth und Beilstein-Kuhlberg dargestellten und beschriebenen Säuren in ihren Eigenschaften übereinstimmt, so mufs entweder einer von den dreien die bisher angenommene Konstitution nicht zukommen oder eine der Schmelzpunktangaben nicht stimmen.

Allen bisherigen Erfahrungen nach kommt nun der Nitrotoluolsulfosäure von Beilstein und Kuhlberg die ihr zugeschriebene Konstitution zu, denn wenn man o-Nitrotoluol sulfoniert, so wird die Sulfogruppe sicher in Parastellung zur Methyl- und in Metastellung zur Nitrogruppe dirigiert werden.

In Parastellung zur Methylgruppe steht auch die Sulfogruppe bei der aus Dinitrotoluol (1, 2, 6) dargestellten Nitrotoluidinsulfosäure nicht, weil sie dann mit der von Markwaldt und Berndt[1]) dargestellten identisch sein müfste, welche diese aus der Dinitrotoluolsulfosäure:



darstellten.

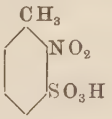
Die Eigenschaften derselben stimmen aber durchaus nicht mit unserer zu untersuchenden Nitrotoluidinsulfosäure überein.

Es wäre also nur möglich, dafs die Sulfogruppe in Stellung 3 oder 5 stehen könnte.

Welche von beiden aber besetzt ist, konnte mit Bestimmtheit nicht erwiesen werden; denn wenn der Pechmannschen Sulfosäure die Konstitution 1, 2, 3 nicht zukommt, so mufs auch die der Fothschen ebenfalls als zweifelhaft angesehen werden, da sich Foth bei der Charakterisierung der von ihm dargestellten Säure auf die Pechmannschen Angaben stützte.

Aus der Erfahrung indessen, die Helbach bei seinen Studien über die Nitranilsulfosäure (1, 2, 4) machte, kann man doch mit einiger Sicherheit schliefsen, dafs die Sulfogruppe in Parastellung zur Amidogruppe getreten ist.

Es mufs also bis auf weiteres für die vorliegende Nitrotoluolsulfosäure die Konstitution 1, 2, 3 angenommen werden;

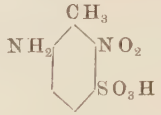


[1]) Annalen **274**, 350.

deren Sulfochlorid bei 69° C.
„ Sulfamid „ 186° „

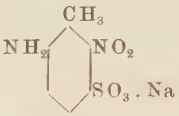
schmilzt.

In diesem Falle würde der aus dem benachbarten Dinitrotoluol mittels Alkalisulfit dargestellten Nitrotoluidinsulfosäure die Formel:



zukommen.

Nitrotoluidinsulfosaures Natrium.



Dasselbe wurde aus der freien Sulfosäure durch Behandeln mit Natronlauge gewonnen. 10 g Nitrotoluidinsulfosäure werden mit wenig Wasser angerieben und auf dem Wasserbade erwärmt; sodann giebt man 20 cm³ einer 10 proc. Natronlauge hinzu, erwärmt noch einige Minuten, bis sich alles klar gelöst hat, filtriert und läfst langsam erkalten.

Es scheidet sich das Natriumsalz in rein gelben, rhomboëdrischen Krystallen ab. Man krystallisiert einige Male aus wenig heifsem Wasser um.

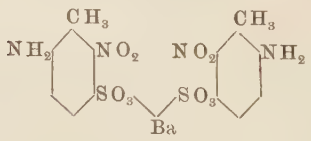
Das nitrotoluidinsulfosaure Natrium ist in heifsem Wasser sehr leicht löslich; die Löslichkeit in Alkohol ist eine sehr geringe.

Das trockene Salz wurde analysirt.

0,2318 g Salz gaben 0,0630 g Natriumsulfat.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_2\begin{cases}CH_3\\NH_2\\SO_3Na\\NO_2\end{cases} = 254$	
Proc. Na = 9,06	8,80 Proc. Na

Nitrotoluidinsulfosaures Baryum.



Das Baryumsalz der Nitrotoluidinsulfosäure (1, 2, 3, 6) entsteht durch Einwirkung von Baryumcarbonat auf die freie Säure. Letztere wurde mit heifsem Wasser angeschlämmt und mit Baryumcarbonat übersättigt. Aus der konzentrierten Lösung scheidet sich beim Erkalten das Baryumsalz in gelben durchsichtigen Warzen aus.

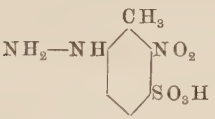
Das vorliegende Baryumsalz zeichnete sich durch grofse Löslichkeit in Wasser aus. In Alkohol ist es dahingegen fast unlöslich.

Bei der Baryumbestimmung ergaben:

0,3640 g Salz = 0,1412 g Baryumsulfat:

Berechnet für:	Gefunden:
$\left(C_6H_2\begin{cases}CH_3\\NO_2\\SO_3\\NH_2\end{cases}\right)_2 = Ba = 599$	
Proc. Ba = 22,87	22,81 Proc. Ba

Nitrotolylhydrazinsulfosäure.



Im Jahre 1877 gelang es E. Fischer, Hydrazine der Benzolreihe darzustellen, welche ebenso, wie die der Fettreihe, Derivate des erst später in freiem Zustande dargestellten Hydrazins oder Diamids ($NH_2—NH_2$) sind.

Während Fischer auf Diazobenzol Alkalisulfit einwirken liefs, um diese Hydrazine zu erhalten, stellte V. Meyer sie zuerst dar durch Behandeln der Diazokörper mit Zinnchlorür und Salzsäure in der Kälte.

$$R.N = NCl + {}_2H_2 = R.NH - NH_2 + HCl.$$

Letzterer Darstellungsweise wurde auch die Nitrodiazotoluolsulfosäure (1, 2, 3, 6) unterworfen.

Die nicht zu verdünnte wässerige Lösung von 20 g nitrotoluidinsulfosaurem Natrium wird mit 80 cm³ Normal-Natriumnitritlösung versetzt und durch Eintragen der Mischung in 45 cm³ konzentrierte Salzsäure der oben schon erwähnte Diazokörper gebildet. Derselbe wird in ein Reduktionsgemisch von 40 g Zinnchlorür und 50 cm³ Salzsäure (33 proc.) in kleinen Portionen unter fortwährendem Rühren eingetragen. Es wurde gut gekühlt, damit nicht etwa noch eine Reduktion der vorhandenen Nitrogruppe stattfinden könnte.

Man sieht beim Eintragen keine äufserliche Veränderung und es wurde schon angenommen, dafs eine Reaktion nicht eingetreten sei.

Nach sechsstündigem Stehen wurde der feste Körper von der Flüssigkeit durch Absaugen getrennt. Eine nähere Untersuchung zeigte sodann, dafs kein Diazokörper mehr vorlag.

Man krystallisiert den Körper zweckmäfsig aus Wasser und Alkohol, zu gleichen Teilen gemischt, um und erhält auf diese Weise feine, schwefelgelbe Nadeln, welche sich auch durch ihre stark reduzierenden Eigenschaften als ein Hydrazinderivat erweisen. So findet z. B. beim Kochen mit Kupfervitriollösung, unter Stickstoffentwickelung, Kupferoxydulausscheidung statt!

Helbach, welcher aus Nitrobenzolsulfosäure (1, 2, 4) ein Hydrazin darstellte[1]), erhielt bei dieser Gelegenheit das salzsaure Salz der Nitrophenylhydrazinsulfosäure. Die Vermutung, dafs bei obiger Nitrotolylhydrazinsulfosäure auch ein salzsaures Salz vorläge, bestätigte sich nicht.

Trotzdem bei der Reduktion der Diazoverbindung ein Überschufs von Salzsäure vorhanden war, bildete sich das freie Hydrazin.

Eine Prüfung auf Chlor ergab die vollständige Abwesenheit desselben und die Analysen stimmten ebenfalls auf die freie Tolylhydrazinsulfosäure.

Es mufs angenommen werden, dafs diese Verbindung bereits so viel saure Gruppen enthält, dafs sie nicht fähig ist, noch saure Salze zu bilden.

Auch Foth, der seinerzeit aus der Nitrotoluidinsulfosäure ($CH_3 : NO_2 : NH_2 : SO_3H = 1 : 2 : 4 : 5$) eine Nitrotolylhydrazinsulfosäure darstellte, scheint das freie Hydrazin erhalten zu haben.

Die Analysenresultate lehren, dafs die chemische Zusammensetzung einer Nitrotolylhydrazinsulfosäure entspricht.

I. 0,2530 g Substanz ergaben 0,0970 g Wasser und 0,3245 g Kohlensäure,
II. 0,1578 „ „ lieferten bei 744 mm Quecksilber und 24° C. = 24,2 cm^3 Stickstoff,
III. 0,1644 „ „ gaben 0,1590 g Baryumsulfat.

Berechnet für: $C_6H_2\begin{cases}CH_3\\NO_2\\SO_3H\\NH.NH_2\end{cases} = 247$		Gefunden: I.	II.	III.
Proc.	C = 34,01	33,79	—	—
„	H = 3,64	4,65	—	—
„	N = 17,00	—	16,99	—
„	S = 12,96	—	—	13,26
„	O = 32,39	—	—	—

[1]) Inaug.-Diss. Basel 1896.

Die Nitrotolylhydrazinsulfosäure ist in Wasser löslicher als in Alkohol.

Verdünnter Alkohol löst in der Wärme ziemlich viel, in der Kälte fast nichts.

Die Hydrazinsulfosäure verkohlt beim Erhitzen auf dem Platinbleche, ohne vorher zu schmelzen.

Um eventuell zu einer Nitrokresolsulfosäure zu gelangen, bedienten wir uns einer anderen Reaktion, nach Angaben von Gries, und gingen ebenfalls von der Diazonitrotoluolsulfosäure (1, 2, 3, 6) aus. Letztere wird auf die bekannte, oben bereits erwähnte Weise aus der Nitrotoluidinsulfosäure (1, 2, 3, 6) dargestellt, gut ausgewaschen und dann mit Wasser unter Zusatz von etwas Kupferpulver gekocht, bis nach beendigter Stickgasentwickelung alles klar in Lösung gegangen ist.

Eine andere Darstellungsmethode ist die, dafs man statt Salzsäure die berechnete Menge verdünnter Schwefelsäure verwendet und dann nachher direkt das Diazogemisch, ohne vorher abzufiltrieren, mit so viel Schwefelsäure versetzt, dafs die Flüssigkeit einer 10proc. Schwefelsäure entspricht. Man kocht in einer Porzellanschale, bis eine braune, durchaus klare Lösung entstanden ist.

Beim Erkalten scheidet sich nichts aus!

Es wurde nun versucht, in irgend einer Weise die freie Kresolsulfosäure oder eines ihrer Salze zu isolieren.

Trotz eifriger Bemühungen, nach den verschiedensten Methoden Baryum-, Blei-, Kalium- und Natriumsalze oder die freie Säure darzustellen, wollte dieses nie gelingen, da es absolut unmöglich war, in irgend einer Weise das erhaltene Produkt zu reinigen. Entweder war es in Lösungsmitteln absolut unlöslich oder die Löslichkeit war eine derartig unbegrenzte, dafs von einer Reinigungsmethode durch Umkrystallisieren keine Rede sein konnte.

Es scheint fast, als sei bei der Gries'schen Reaktion eine tiefer gehende Zersetzung erfolgt.

Bei einem Darstellungsversuche gelang es, etwas reineres Produkt zu erhalten und mag er daher hier beiläufig erwähnt sein.

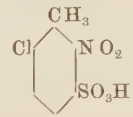
Es wurde in bekannter Weise zunächst ein Kalksalz und aus diesem durch die notwendige Menge Soda das Natriumsalz bereitet, welches in Alkohol löslich ist.

Man nahm daher den zur Trockne eingedampften Körper mit 94proc. Alkohol auf und setzte nach dem Filtrieren alkoholische Salzsäure hinzu. Es fiel etwas anorganische Substanz aus, von der

man die braune Lösung abfiltrierte und stark einengte. Nach tagelangem Stehen schied sich etwas gelbbrauner Körper aus, der höchstwahrscheinlich aus freier Kresolsulfosäure besteht. Auf dem Platinbleche erhitzt, verbrannte er unter Bildung von Pharaoschlangen.

Auch hier bot das Umkrystallisieren solch grofse Schwierigkeiten, dafs bei der überaus geringen Ausbeute kein reines Untersuchungsmaterial gewonnen werden konnte.

Nitrochlortoluolsulfosäure.



Die Sandmeyersche Reaktion, die auf der Behandlung von Diazokörpern mit Cuprosalzen beruht und Austauschen einer Amidogruppe gegen Halogen oder Cyan bewirkt, gehört auch zu den Griesschen Reaktionen im weiteren Sinne und ist in der modernen Chemie die Anwendung derselben eine allgemeine.

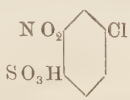
Will man z. B. an Stelle einer Amidogruppe ein Chloratom in den Kern eines Benzolderivates bringen, so diazotiert man zunächst in bekannter Weise und behandelt den Diazokörper mit Kupferchlorürlösung.

Häufig hat man jedoch beobachtet, dafs kein Chlor bei dieser Einwirkung in den Kern tritt, sondern dafs an der Stelle, an welcher die Amidogruppe gestanden hatte, zwei Benzolkerne sich miteinander verbinden unter Bildung eines entsprechenden Diphenylderivates.

So erhielt Braunschweig[1]) durch Diazotieren von o-Nitrosulfanilsäure und spätere Einwirkung von Kupferchlorür in grofser Menge o-Dinitrodiphenyl-p-disulfosäure.

Ähnliche Beobachtungen machte Kraft[2]), der bei Behandlung von Diazokörpern mit Cuprochlorid neben den betreffenden Chlorprodukten Diphenylderivate erhielt.

Helbach[3]) bekam bei obiger Behandlung aus Nitranilsulfosäure zwei Körper von den Formeln:



und

Es war nun jedenfalls sehr interessant, festzustellen, wie sich

[1]) Inaug.-Diss. Basel 1895. — [2]) Ibid. 1896. — [3]) Ibid. 1896.

sich Nitrotoluidinsulfosäure (1, 2, 3, 6) bei der Sandmeyerschen Reaktion verhält.

20 g Nitrotoluidinsulfosäure werden in bekannter Weise zunächst in das Natriumsalz und dann mittels 90 cm³ Normal-Natriumnitritlösung und 50 cm³ konzentrierte Salzsäure in die Nitrodiazotoluolsulfosäure übergeführt; dieselbe wird gut ausgewaschen und in kleinen Portionen in gekühlte Kupferchlorürlösung eingetragen, die aus 25 g Kupfervitriol, 50 g Wasser, 100 g konzentrierter Salzsäure und 13 g Kupferdraht hergestellt war.

Unter lebhafter Stickstoffentwickelung reagierte der Diazokörper und löste sich vollständig auf.

Um das neugebildete Produkt, welches auch nach längerem Stehen nicht auskrystallisierte, zu isolieren, wurde versucht, dasselbe auszusalzen oder auch die ganze Flüssigkeit einzuengen.

Beides führte zu absolut keinem Resultate, und es mufste daher zwecks Entfernung des Kupfers in die heifse Flüssigkeit Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet werden.

Sodann wird alles aufgekocht, vom Schwefelkupfer abfiltriert und letzteres mit Wasser noch fünf- bis sechsmal heifs digeriert.

Die Filtrate werden vereinigt und auf dem Wasserbade auf ca. 25 cm³ eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich ein sehr schönes Produkt aus, welches aus bräunlich weifsen Blättern besteht und sehr grofse Wasserlöslichkeit zeigt.

In Salzsäure sind die Krystalle dahingegen ziemlich schwer löslich und wurden sie daher aus 10 proc. Salzsäure umkrystallisiert. Man erhält auf diese Weise weifse Blättchen oder Nadeln, die bei 105° bis 110° C. getrocknet ihren deutlichen Krystallhabitus verlieren und wahrscheinlich Krystallwasser oder — Salzsäure abgeben.

Die Analyse lehrt, dafs hier eine Nitrochlortoluolsulfosäure vorliegt.

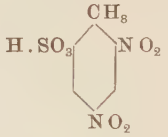
I. 0,1900 g Substanz gaben 9,6 cm³ Stickstoff bei 25° C. und 744 mm Druck,
II. 0,2440 „ „ „ 12,5 „ „ „ 20° „ „ 752 „ Barometerstand
III. 0,3872 „ „ lieferten 0,2166 g Chlorsilber,
VI. 0,3040 „ „ gaben 0,2744 g Baryumsulfat.

Berechnet für:		Gefunden:			
$C_6H_2\begin{cases}CH_3\\NO_2\\SO_3H\\Cl\end{cases}$	= 251,5	I.	II.	III.	IV.
Proc. N	= 5,57	5,68	5,93	—	—
„ Cl	= 14,11	—	—	13,84	—
„ S	= 12,72	—	—	—	12,40

Wie aus obigen Zahlen ersichtlich ist, wird durch die Sandmeyersche Reaktion in diesem Falle nur Nitrochlortoluolsulfosäure gebildet. Ein Diphenylderivat, wie es Helbach, Braunschweig und Kraft beobachtet haben, bildet sich hier scheinbar nicht; wenigstens konnte auf ein Vorhandensein desselben weder während der Ausführung des Versuches, noch aus den Analysenzahlen geschlossen werden.

II.

Wie in der Einleitung schon erwähnt, beschäftigte ich mich im anderen Teile der vorliegenden Arbeit mit einer Säure, welche Herr Prof. Nietzki durch partielle Reduktion der Dinitrotoluolsulfosäure:



erhalten hatte.

Um zunächst zu zeigen, dafs eine Nitrotoluidinsulfosäure vorliegt, wurde der Körper analysiert und das hierzu notwendige Produkt aus dem rohen Körper durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heifsem Wasser dargestellt, wodurch man schwefelgelbe Nadeln erhielt, die auf dem Platinbleche beim Erhitzen unter Aufblähen verkohlten, ohne vorher zu schmelzen.

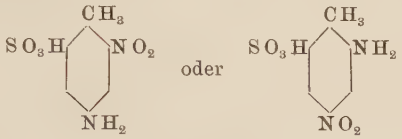
Die Sulfosäure war in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwerer, in Alkohol fast unlöslich.

Bei 120° C. getrocknet, wurde sie analysiert und erhielt man folgende Zahlen:

I. 0,2704 g Substanz ergaben 0,3548 g Kohlensäure und 0,0900 g Wasser,
II. 0,2404 „ „ lieferten 25,2 cm^3 Stickstoff bei 748 mm Druck u. 17° C.
III. 0,2736 „ „ gaben 0,2738 g Baryumsulfat.

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_6H_2\begin{cases}CH_3\\SO_3H\\NH_2\\NO_2\end{cases}$ = 232		I.	II.	III.
Proc. C =	36,21	35,79	—	—
„ H =	3,45	3,70	—	—
„ N =	12,07	—	12,18	—
„ S =	13,79	—	—	13,74
„ O =	34,48	—	—	—

Wie schon in der Einleitung erwähnt, mufste es zweifelhaft erscheinen, welche der beiden Nitrogruppen der Dinitrotoluolsulfosäure (1, 2, 4, 6) reduziert war, und bestand daher die erste Aufgabe dieses Teiles der Arbeit darin, den Beweis zu erbringen, ob eine Nitrosulfosäure des Para- oder des Orthotoluidins in der erhaltenen Nitrotoluidinsulfosäure vorliegt.



Um hierüber sich klar zu werden, mufste man zunächst die Amidogruppe entfernen, indem die Nitrotoluidinsulfosäure diazotiert und dann mit Hülfe der Griesschen Reaktion die Diazogruppe durch Wasserstoff ersetzt wurde.

Da bei den ersten Versuchen die Ausbeute an festem Diazoprodukt ziemlich schlecht war, so empfahl es sich, in möglichst konzentrierter Lösung zu arbeiten.

20 g Nitrotoluidinsulfosäure werden mit wenig heifsem Wasser angeschlämmt, mit Sodalösung versetzt, bis alle Sulfosäure unter Bildung ihres Natriumsalzes in Lösung gegangen ist, sodann werden 6 g Natriumnitrit in Wasser gelöst und mit obigem vermischt. Diese gut gekühlte Mischung wird in 50 cm^3 Salzsäure (33 proc.) in kleinen Potionen eingetragen und gut gerührt; tritt Erwärmung ein, so kühlt man durch Hineinwerfen von Eisstückchen.

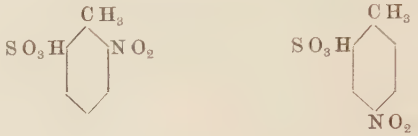
Wenn nach einiger Zeit das Vorhandensein von freier salpetriger Säure noch nachgewiesen werden kann, wird der Diazokörper abgesaugt, mit Eiswasser und schliefslich mit Alkohol nachgewaschen.

Diese Nitrodiazotoluolsulfosäure krystallisiert bei langsamem Diazotieren in sehr schön rotgelben Nadeln, verpufft, wie alle Diazokörper explosionsartig beim Erhitzen und läfst sich mit β-Naphtol in alkalischer Lösung zu einem Orangefarbstoffe kuppeln.

Dieser Diazokörper wird noch feucht mit 150 bis 200 cm^3 Alkohol angeschlämmt und auf dem Wasserbade am Rückflufskühler so lange gekocht, bis unter Stickstoffentwickelung alles in Lösung gegangen ist. Nun wird durch Abdampfen der gröfste Teil des Alkohols entfernt, das Reaktionsgemisch mit Wasser aufgenommen, filtriert und fast zur Trockne verdampft. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einer dunkelbraunen Masse, die sich durch grofse Löslichkeit in Wasser und Alkohol auszeichnet.

Aus wenig Eisessig mehrmals umkrystallisiert erhält man die Nitrotoluolsulfosäure in gelbbraunen Krystallen, welche bei 110° C. vorsichtig getrocknet wurden.

Es handelte sich nun darum, festzustellen, ob wir es hier mit der o-Nitrotoluol-o-sulfosäure oder mit der p-Nitrotoluol-o-sulfosäure zu thun haben.



Letztere ist bereits von Beilstein und Kuhlberg[1]) dargestellt und von Jenfsen[2]) näher untersucht.

Um die vorliegende Sulfosäure mit der von Beilstein und Kuhlberg dargestellten besser vergleichen zu können, schien es ratsam, letztere nach den vorhandenen Angaben darzustellen.

50 g p-Nitrotoluol wurden in 200 g rauchende Schwefelsäure (mit 23 proc. SO_3) vorsichtig in kleinen Portionen eingetragen und dafür gesorgt, dafs die Temperatur zunächst 40° C. nicht überstieg.

Später wurde noch zur Beendigung der Reaktion einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, und als eine Probe, alkalisch gemacht, sich in Wasser klar löste, das Reaktionsgemisch nach dem Erkalten auf 300 g Eis gegossen und das ausgeschiedene Produkt sodann aus Eisessig umkrystallisiert.

Die Angaben von Jenfsen stimmen auf diese Sulfosäure; sie zeigt einen Schmelzpunkt von 134° C. und giebt, wie von ihr als p-Nitrotoluolsulfosäure zu erwarten ist, beim Kochen mit Alkali die bekannte Stilbenreaktion.

Die hier zu untersuchende Nitrotoluolsulfosäure gab zunächst auch eine Rotfärbung beim Kochen mit Natronlauge, so dafs man dieses für eine Stilbenreaktion ansehen konnte; es zeigte sich aber, dafs das mehrmals umkrystallisierte, ganz reine Produkt diese Färbung absolut nicht zeigte und beim Kochen mit Alkali eine hellgelbe Lösung hinterliefs.

Der Schmelzpunkt der reinen Sulfosäure ist 120° C., also 14° niedriger als der der Beilstein- und Kuhlbergschen Säure.

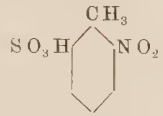
Ein von Jenfsen aus der p-Nitrotoluolsulfosäure dargestelltes Sulfamid schmilzt nach seinen Angaben bei 186°, während unsere Sulfosäure ein Sulfamid vom Schmelzpunkt 152° C. giebt. Die Darstellung des letzteren wird später noch näher geschildert werden.

Aus der relativ grofsen Differenz der Schmelzpunkte, sowohl der Nitrotoluolsulfosäuren selbst, als deren Sulfamide, ferner aus

---

[1]) Annalen **155**, 8. — [2]) Ibid. **172**, 230.

dem Fehlen der Stilbenreaktion, welche für die p-Nitrotoluolsulfosäure charakteristisch ist, ergiebt sich, dafs die vorliegende Säure mit der von Beilstein und Kuhlberg dargestellten nicht identisch ist, und dafs ihre Konstitution der anderen der beiden Möglichkeiten entspricht, also eine o-Nitrotoluol-o-sulfosäure vorliegt, die bisher unbekannt war:

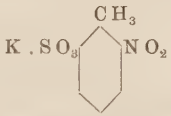


Es zeigte sich übrigens, dafs die Ausbeute an letzterer eine bessere war, wenn man bei Ausführung der Griesschen Reaktion nicht so lange kocht, sondern durch Hinzufügen von etwas Kupferoxydul die Reaktion beschleunigt.

Der Alkohol wurde dann, wie oben angegeben, abgedampft und die wässerige Lösung zwecks Entfernung des Kupfers mit Kalilauge versetzt, wobei ein gröfserer Überschufs von Alkali zu vermeiden ist, weil sonst leicht Verschmierung eintritt.

Das ausgeschiedene Kupferhydroxyd wurde abfiltriert, die dunkelbraune wässerige Lösung auf dem Wasserbade etwas eingeengt, worauf sich beim Erkalten fast farblose grofse Nadeln des Kalisalzes der o-Nitrotoluol-o-sulfosäure abscheiden.

Nitrotoluolsulfosaures Kalium.



Das Kaliumsalz der o-Nitrotoluol-o-sulfosäure wurde wie oben angegeben dargestellt und, aus heifsem Wasser umkrystallisiert, in schwach gelb gefärbten Nadeln gewonnen, welche in heifsem Wasser sehr leicht, in kaltem bedeutend schwerer löslich sind. Die Löslichkeit in Alkohol ist noch geringer.

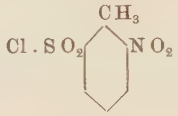
Auf dem Platinbleche erhitzt, schmilzt es zunächst und verbrennt dann plötzlich unter vorübergehender Bildung einer sehr voluminösen Kohle. Eine Schmelzpunktbestimmung ergab, dafs das Salz aber erst über 210° C. schmolz.

Das bei 110° getrocknete Salz wurde analysiert:

I. 0,3326 g Substanz gaben 0,1128 g Kaliumsulfat,
II. 0,2328 „ „ lieferten 0,2106 g Baryumsulfat.
III. 0,2792 „ Salz ergaben 13,0 cm³ Stickstoff bei 12° C. und 753 mm Barometer.

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NO_2\\SO_3K\end{cases}$	= 255	I.	II.	III.
Proc. K	= 15.29	15,20	—	—
„ S	= 12,55	—	12,42	—
„ N	= 5,49	—	—	5,54

O-Nitrotoluol-o-sulfchlorid.



Um aus der Nitrotoluolsulfosäure zum Sulfochlorid zu gelangen, wurde erstere mit Phosphorpentachlorid behandelt.

Auch hier zeigte sich, dafs bei Körpern, welche mit Phosphorpentachlorid allein nur schwer reagieren, ein Gemisch von Penta- und Oxychlorid häufig vorzügliche Dienste leistet.

10 g fein pulverisiertes trockenes Kaliumsalz werden in kleinen Portionen in ein Gemisch von 10 g Phosphorpentachlorid und 20 g Oxychlorid eingetragen. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich ziemlich stark und wird schliefslich noch eine halbe Stunde am Rückflufskühler erhitzt, wodurch man die Reaktion vollständig zu Ende führt.

Sodann wird die Flüssigkeit unter Beobachtung der üblichen Vorsicht, in lauwarmes Wasser gegossen.

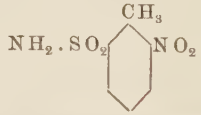
Nach dem Erkalten konnte man das in Wasser unlösliche Sulfochlorid als braune undurchsichtige Masse abfiltrieren.

Dasselbe war in Alkohol und Äther löslich, und aus letzterem gewann man es in lichtbraunen Blätterbüscheln.

Das so erhaltene Sulfochlorid zeigt einen Schmelzpunkt von:

45° C.

O-Nitrotoluol-o-sulfamid.



Das oben erhaltene Sulfochlorid wurde in Alkohol gelöst und Ammoniak bis zur Sättigung der abgekühlten Lösung eingeleitet, welche sich dunkelbraun färbte.

Auf Zusatz von Wasser fiel nichts aus und wurde daher auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und dem Rückstande das Sulfamid durch Extrahieren mit Essigester entzogen.

Umkrystallisiert zeigten die gelbbraunen Blätter einen

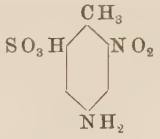
Schmelzpunkt von 152° C.

0,1528 g Sulfamid gaben bei 743 mm Druck und 14° C. 18 cm³ Stickstoff.

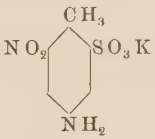
Berechnet für:		Gefunden:
$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NO_2\\SO_2.NH_2\end{cases}$	= 216	
Proc. N =	12,96	13,75

Aus der oben bewiesenen Konstitution der Nitrotoluolsulfosäure folgt für die ursprüngliche Nitrotoluidinsulfosäure, dafs die Amidogruppe nicht in Orthostellung zur Methylgruppe steht, so dafs also hier die andere der beiden Möglichkeiten vorliegt.

Bei der partiellen Reduktion der Dinitrotoluolsulfosäure ($CH_3 : NO_2 : NO_2 : SO_3H = 1:2:4:6$) mittels Schwefelammonium wird die in Parastellung zur Methylgruppe befindliche Nitrogruppe angegriffen und man gelangt zu einer Nitrosulfosäure des Paratoluidins von der Konstitution:



Nitrotoluidinsulfosaures Kalium.



10 g Sulfosäure werden mit wenig heifsem Wasser angeschlämmt und nach und nach konzentrierte Kaliumcarbonatlösung bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzugefügt.

Beim Erkalten scheidet sich das Kaliumsalz, vorausgesetzt, dafs man in konzentrierter Lösung gearbeitet hat, in reichlicher Menge aus.

Aus Wasser einigemal umkrystallisiert bekommt man es in gelben Krystallen von blättrigem Habitus.

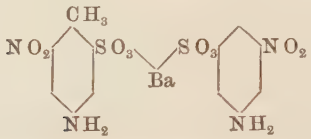
Es ist in heifsem Wasser leicht, in kaltem etwas schwerer löslich; in Alkohol dahingegen löst sich nichts.

Bei 115° bis 120° getrocknet wurde es analysiert und ergaben bei der Kalibestimmuug:

0,2704 g Kalisalz = 0,0852 g Kalisulfat.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_6H_2\begin{cases}CH_3\\SO_3K\\NH_2\\NO_2\end{cases}$	= 270	
K =	14,44 Proc.	14,12 Proc.

Nitrotoluidinsulfosaures Baryum.



10 g Nitrotoluidinsulfosäure werden mit heifsem Wasser angeschlämmt und mit ca. 5 g Baryumcarbonat neutralisiert.

Die filtrierte braune Lösung mufs eventuell noch etwas auf dem Wasserbade eingeengt werden.

Beim Erkalten scheiden sich grofse, harte, rötlich braune Nadeln ab, welche im Exsiccator in ein hellgelbes Krystallpulver zerfallen, welches erst über 140° C. das letzte Krystallwasser verliert.

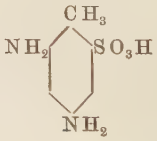
Was die Löslichkeit anbetrifft, so ist das Salz in heifsem Wasser bedeutend löslicher als in kaltem, leicht löslich in Eisessig, unlöslich in Alkohol.

Man krystallisiert es am besten einigemal aus wenig heifsem Wasser um:

0,4300 g Substanz lieferten 0,1642 g Baryumsulfat.

Berechnet für:		Gefunden:
$\left(C_6H_2\begin{cases}CH_3\\SO_3\\NO_2\\NH_2\end{cases}\right)_2$ Ba	= 599	
Ba =	22,87 Proc.	22,50 Proc.

Diamidotoluolsulfosäure.



Diese Verbindung wurde aus der Nitrotoluidinsulfosäure durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure erhalten.

20 g Nitrotoluidinsulfosäure wurden in ein Gemisch von 60 g Zinnsalz, 60 cm³ Salzsäure (33 proc.) und etwas Zinn eingetragen und später noch etwas erwärmt, bis alles in Lösung gegangen war. Die filtrierte Lösung blieb 24 Stunden stehen, worauf sich Krystalle in reichlicher Menge abschieden. — Das vorliegende Zinnchlorürdoppelsalz löste man in heifsem Wasser und entfernte mittels Schwefelwasserstoff das Zinn. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade bis zum Salzhäutchen eingedampft.

Beim Abkühlen schieden sich hellgelbe Nadeln in gröfserer Menge ab.

Durch nochmaliges Einengen der Mutterlauge können noch ziemliche Mengen des fast chemisch reinen Körpers gewonnen werden.

In Wasser ziemlich leicht, in Alkohol schwer löslich, wurde das Produkt zum Umkrystallisieren in kochendem Wasser gelöst und das gleiche Volumen siedender Alkohol hinzugegeben.

Beim Erkalten scheiden sich schwach gelb gefärbte Nadeln aus, die bei nochmaligem Umkrystallisieren rein weifs werden.

Wie die Analyse ergab, lag die freie Diaminsulfosäure vor.

Die Diamidotoluolsulfosäure verkohlt, ohne vorher zu schmelzen, beim Erhitzen auf dem Platinbleche; die Lösung zeigt schöne Fluorescenz! —

Die Substanz wurde bei 120° C. getrocknet und analysiert.

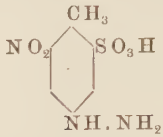
I. 0,1936 g Substanz gaben beim Verbrennen mit Bleichromat 0,0964 g Wasser und 0,2966 g Kohlensäure,

II. 0,1580 „ „ lieferten bei 726 mm Quecksilber und 12° C. 18,9 cm³ Stickstoff,

III. 0,1776 „ „ ergaben 0,2016 g Baryumsulfat.

Berechnet für: $C_6H_2\begin{cases}CH_3\\SO_3H\\(NH_2)_2\end{cases}$ = 202		Gefunden: I.	II.	III.
Proc.	C = 41,58	41,78	—	—
„	H = 4,95	5,53	—	—
„	N = 13,86	—	13,75	—
„	S = 15,84	—	—	15,59
„	O = 23,76	—	—	—

Nitrotolylhydrazinsulfosäure.



Auch aus dem Diazokörper dieser Nitrotoluidinsulfosäure (1, 2, 4, 6) wurde durch Einwirken von Zinnchlorür und Salzsäure in der Kälte, eine Nitrotolylhydrazinsulfosäure dargestellt.

Der Diazokörper wurde zunächst in der oben angeführten Weise, durch Eingiefsen der wässerigen Lösung von sulfosaurem Kalium und Natriumnitrit in Salzsäure, gewonnen.

Der gut abgepresste Diazokörper wurde dann in kleinen Portionen in stark gekühlte Zinnchlorür-Salzsäurelösung eingetragen. Es wurde in molekularen Mengen gearbeitet und erfordert in diesem Falle die Menge Diazokörper aus 10 g Nitrotoluidinsulfosäure 20 g Zinnchlorür und 25 cm³ Salzsäure (33 proc.).

Beim Eintragen der Diazoverbindung in das Reduktionsgemisch tritt sofort Reaktion ein; der rotgelbe Körper setzt sich sofort in einen schwefelgelben um. Es empfiehlt sich, den Diazokörper mit etwas Eiswasser zu verreiben und so einzutragen, damit nicht zu befürchten ist, dafs die Hydrazinverbindung kleine Stückchen des Diazokörpers einschliefst und so der Reduktionswirkung entzieht.

Nach mehrstündigem Stehen unter guter Kühlung ist die Umsetzung eine vollständige; man krystallisiert die Nitrotolylhydrazinsulfosäure aus heifsem Wasser um.

Man erhält sie so in sehr schönen, schwach gelblich gefärbten Nadeln, die beim Trocknen bei 105° bis 110° in ein hellgelbes, krystallines Pulver zerfallen.

Auch diese Nitrotolylhydrazinsulfosäure zeigte keinen Schmelzpunkt, sondern verkohlte direkt beim Erhitzen auf höhere Temperatur.

Wie alle Hydrazine zeigt sie reduzierende Eigenschaften; so vermag sie aus Cupri- und Ferriverbindungen (Fehlingsche Lösung) die Oxydulverbindungen zu bilden, indem sie sich selbst unter Stickstoffentwickelung zersetzt.

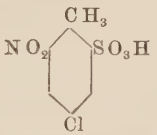
Die Analysen ergaben:

I. 0,1882 g Substanz ergaben 0,0685 g Wasser und 0,2325 g Kohlensäure,
II. 0,1716 „ „ lieferten 28,0 cm³ Stickstoff bei 743 mm Druck und 26° C.
III. 0,1466 „ „ gaben 0,1420 g Baryumsulfat.

	Berechnet für:	Gefunden:		
$C_6H_2\begin{cases}CH_3\\SO_3H\\NO_2\\NH.NH_2\end{cases}$	= 247	I.	II.	III.
Proc. C	= 34,01	33,69	—	—
„ H	= 3,64	4.04	—	—
„ N	= 17,00	—	17,67	—
„ S	= 12,96	—	—	13,31
„ O	= 32,39	—	—	—

Da sich auch hier, trotz Überschufs an Säure, kein salzsaures Hydrazin gebildet hat, so findet die frühere Annahme ihre Bestätigung, dafs in einer Nitrotolylhydrazinsulfosäure die Acidität die Alkalität der Gruppen überwiegt, während bei einer Nitrophenylhydrazinsulfosäure das Umgekehrte der Fall war.

Nitrochlortoluolsulfosäure.



Die Nitrochlortoluolsulfosäure entsteht nach der allgemeinen Sandmeyerschen Reaktionsgleichung durch Einwirkung von Kupferchlorürlösung auf Diazonitrotoluolsulfosäure.

20 g Nitrotoluidinsulfosäure werden in bekannter Weise diazotiert, der Diazokörper gut abgepresst und in kleinen Portionen in eine hell durchsichtige Kupferchlorürlösung eingetragen, die man sich aus 25 g Kupfervitriol, 50 g Wasser, 100 g konzentrierte Salzsäure und 13 g Kupferspäne dargestellt hat.

Beim Eintragen wurde, um zu heftige Reaktion zu vermeiden, stark gekühlt.

Unter Stickstoffentwickelung löste sich der Diazokörper sofort auf und es fiel sehr bald ein grauer Niederschlag aus, der nach dem Absaugen an der Luft sich sehr bald grün färbte und höchstwahrscheinlich ein leicht oxydierbares Kupfersalz darstellt.

Das Produkt wurde in heifsem Wasser gelöst und in schwach saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das gefällte Schwefelkupfer wurde abfiltriert und mehrere Male mit Wasser ausgekocht.

Die Filtrate wurden bis fast zur Trockne eingedampft, wobei sich ein Körper in gelben Krusten abschied, die sich durch

grofse Wasserlöslichkeit auszeichneten und sehr zweckmäfsig einigemal aus Salzsäure umkrystallisiert wurden.

So erhielt man gelbe Krystalle, die bei 110° bis 120° mehrere Tage vorsichtig getrocknet wurden, bis Gewichtskonstanz die Abwesenheit von Salzsäure anzeigte. Schon bei wenig mehr als 120° trat Zersetzung des Körpers ein. Die Analyse zeigte, dafs eine Chlortoluolsulfosäure vorlag.

I. 0,3460 g Substanz lieferten 17,9 cm³ Stickstoff bei 29° C. und 743 mm Druck,
II. 0,2264 „ „ gaben 12,0 „ „ „ 14° „ und 752 mm Druck,
III. 0,2842 „ „ ergaben 0,2490 g Baryumsulfat,
IV. 0,3864 „ „ lieferten 0,2184 „ Chlorsilber.

	Berechnet für:	Gefunden:			
$C_6H_2\begin{cases}CH_3\\NO_2\\SO_3H\\Cl\end{cases}$	= 251,5	I.	II.	III.	IV.
Proc. N	= 5,57	6,40	6,26	—	—
„ S	= 12,72	—	—	12,32	—
„ Cl	= 14,11	—	—	—	14,01

Es war nun die Möglichkeit vorhanden, dafs sich als Nebenprodukt in gröfserer oder geringerer Menge eine Dinitroditolyldisulfosäure gebildet haben konnte, analog den Diphenylderivaten, welche Braunschweig[1]), Kraft[2]) und Helbach[3]) bald in gröfserer, bald in geringerer Menge erhalten haben.

Dieses Nebenprodukt konnte leichter löslich und daher in der Kupferchlorürmutterlauge zurückgeblieben sein; es wurde deshalb Schwefelwasserstoff in dieselbe eingeleitet und durch wiederholtes Auskochen alles in Wasser Lösliche vom Schwefelkupfer getrennt.

Beim Eindampfen der Filtrate ergaben sich wiederum jene gelben Krusten, welche schon bei dem oben bemerkten Eindampfen sich gebildet hatten.

Die Menge war im Verhältnis zu dem zuerst erhaltenen Produkt eine ziemlich geringe.

Um festzustellen, ob auch der so erhaltene Körper mit dem früheren identisch sei, wurde er genau wie dieser aus Salzsäure umkrystallisiert und nach sorgfältigem Trocknen eine Chlorbestimmung davon gemacht.

0,2746 g Substanz lieferten 0,1636 g Chlorsilber.

---

[1]) Inaug.-Diss. Basel 1895. — [2]) Ibid. 1896. — [3]) Ibid. 1896.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_6H_2\begin{cases}CH_3\\NO_2\\SO_3H\\Cl\end{cases}$	= 251,5	
Cl = 14,11 Proc.		14,74 Proc.

Die Substanz enthielt scheinbar noch etwas Salzsäure, doch zeigt das Resultat jedenfalls, dafs wir es auch hier mit der Chlortoluolsulfosäure zu thun haben.

Die Versuche haben also ergeben, dafs bei Einwirkung von Kupferchlorür auf die Nitrodiazotoluolsulfosäure (1, 2, 4, 6) die betreffende Nitrochlortoluolsulfosäure entsteht, und zwar scheidet sich der gröfste Teil in Form eines Kupfersalzes direct aus der Lösung des Kupferchlorürs aus, während etwa $^1/_5$ in Lösung bleibt. Ein Diphenylderivat bildet sich bei dieser Reaktion scheinbar nicht.

Die schwach gelb gefärbte Nitrochlortoluolsulfosäure zeigt keinen Schmelzpunkt, zeichnet sich durch grofse Wasserlöslichkeit aus und färbt sich bei höherer Temperatur unter Chlorabgabe dunkel.

Den Diazokörper, welcher aus der Nitrotoluidinsulfosäure (1, 2, 4, 6) dargestellt wurde, unterwarf man auch der dritten Griesschen Reaktion, um zu einer Nitrokresolsulfosäure zu gelangen.

Zu diesem Zwecke wurde der Diazokörper längere Zeit mit Wasser und etwas Kupferpulver oder mit 10proc. Schwefelsäure gekocht.

Unter stürmischer Stickstoffentwickelung trat bald Lösung ein und es resultierte eine schwarzbraune Lösung, welche auch durch wiederholtes Kochen mit Tierkohle nicht heller wurde.

Mit kohlensaurem Baryt neutralisiert, wurde vom Baryumsulfat die Flüssigkeit abfiltriert, mit Schwefelsäure abermals angesäuert, abermals filtriert und eingedampft.

Es hinterblieb eine braune, pechartige Masse, die in Wasser und auch etwas in Alkohol löslich war; es gelang aber nicht, die freie Kresolsulfosäure analysenrein darzustellen.

Es wurde nun versucht, Kali-, Natron-, Baryum- und Bleisalze darzustellen, jedoch ohne Erfolg!

Verdampfte man die Baryumsalzlösung zur Trockne, so setzten sich am Rande des Uhrglases dünne Häutchen ab, die wie Krystalle

aussahen; bei näherer Untersuchung erwies sich diese Annahme jedoch als trügerisch.

Es gelang auch hier nicht, reines Produkt zu erhalten, da das Baryumsalz, genau wie die anderen, in Wasser unbegrenzt, in anderen Lösungsmitteln absolut unlöslich sich erwies!

Nach einer grofsen Reihe vergeblicher Versuche mufste daher davon abgesehen werden, die Nitrokresolsulfosäure (1, 2, 4, 6) oder eins ihrer Salze in analysenreinem Zustande darzustellen.

Zusammenstellung der Resultate.

— —

I.

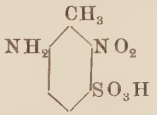
I. Die Neville-Winthersche Toluidinsulfosäure ($CH_3 : SO_3H : NH_2 = 1:3:4$) giebt mit rauchender Salpetersäure keinen Nitrodiazokörper, sondern ein

Trinitrotoluidin.

II. Durch Reduktion entsteht aus demselben das viersäurige Salz des

Tetramidotoluols.

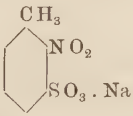
III. Der durch Einwirkung von Alkalisulfit auf Dinitrotoluol (1, 2, 6) entstandenen Nitrotoluidinsulfosäure kommt höchstwahrscheinlich die Stellung 1, 2, 3, 6 zu:



IV. Aus derselben erhält man ein Natriumsalz.

V. Durch Einwirkung von Baryumcarbonat auf die Nitrotoluidinsulfosäure erhält man ein Baryumsalz.

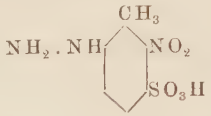
VI. Durch Entfernen der Amidogruppe aus der Nitrotoluidinsulfosäure ergiebt sich eine Nitrotoluolsulfosäure, resp. deren Natriumsalz:



VII. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf dasselbe entsteht ein Sulfochlorid.

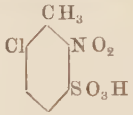
VIII. Durch Einwirkung von Ammoniak auf das Sulfochlorid entsteht ein Sulfamid.

IX. Durch Diazotieren der Nitrotoluidinsulfosäure (1, 2, 3, 6) und Behandeln mit Zinnchlorür und Salzsäure in der Kälte wird eine Nitrotolylhydrazinsulfosäure:



erhalten.

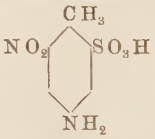
X. Durch Einwirkung von Kupferchlorür auf die Nitrodiazotoluolsulfosäure (1, 2, 3, 6) entsteht die Nitrochlortoluolsulfosäure:



II.

XI. Die aus Paranitrotoluol durch Sulfonieren mit rauchender Schwefelsäure, Nitrieren mit Salpetersäure-Schwefelsäuregemisch und spätere partielle Reduktion mittels Schwefelammonium erhaltene Nitrotoluidinsulfosäure hat die Konstitution:

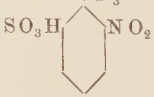
$$CH_3 : NO_2 : NH_2 : SO_3H = 1 : 2 : 4 : 6.$$



XII. Mit Kaliumcarbonat entsteht aus derselben ein Kaliumsalz.

XIII. Mit Baryumcarbonat entsteht ein Baryumsalz.

XIV. Durch Abspalten der Amidogruppe entsteht eine Nitrotoluolsulfosäure ($CH_3 : NO_2 : SO_3H = 1 : 2 : 6$).

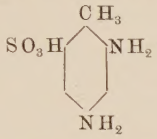


XV. Aus derselben ein Kaliumsalz.

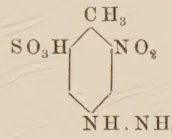
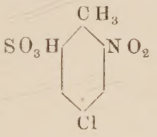
XVI. Durch Behandeln eines Alkalisalzes der Nitrotoluolsulfosäure (1, 2, 6) mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid erhält man ein Sulfochlorid.

XVII. Aus dem Sulfochlorid durch Einwirkung von Ammoniak erhält man ein Sulfamid.

XVIII. Durch Reduktion der Nitrotoluidinsulfosäure mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht die Diamidotoluolsulfosäure (1, 2, 4, 6).



XIX. Durch Diazotieren der Nitrotoluidinsulfosäure (1, 2, 4, 6) und Reduktion in der Kälte entsteht die Nitrotolylhydrazinsulfosäure:



XX. Die Behandlung der Nitrodiazotoluolsulfosäure mit Kupferchlorür führte zu einer Nitrochlortoluolsulfosäure: